第28卷 第1期　　昆 虫 学 报　　Vol. 28, No. 1
1985年2月　　ACTA ENTOMOLOGICA SINICA　　Feb., 1985

41801的杀虫活性及其对胆碱酯酶的抑制

王文丽 王秀玲 毕富春 魏云亭 唐除痴
(南开大学元素有机化学研究所)

二烷氧基二硫代磷酸酯是有机磷杀虫剂中的一个很重要类型，很多重要的农药品种属于此类，如甲拌磷、乙拌磷等等。但不对称的二硫代(醇式)磷酸酯的研究工作，还是近几年才出现的一个较新领域。Oswald 等(1978)合成了一系列 O,S-二烷基-S-(β-烃硫基)烷基二硫代磷酸酯及其氧化物，发现这些化合物对鳞翅目害虫具有很高的杀虫活性。1981年我们也合成一系列不对称二硫代(醇式)磷酸酯类化合物。其中41801对家蝇、粘虫等表现了突出的杀虫活性，是一个有希望的新有机磷杀虫剂。

本文也研究了41801在活体外及活体内对家蝇胆碱酯酶的抑制作用。现将结果报道如下。

材 料 和 方 法

一、供试化合物

1. 41801 O-乙基-S-正丙基-S-(β-乙硫基) 乙基二硫代磷酸酯　纯品沸点136°/0.4毫米　折光率 n_D^{25}1.5319

2. 甲拌磷　80%原油

3. DDVP　纯品

二、供试昆虫

1. 家蝇 *Musca domestica vicina* Macqart

2. 粘虫 *Leucania separata* Walker

3. 蚕豆蚜 *Aphis laburni* Kaltenbach

以上昆虫均为室内饲养的正常品系。

三、试验方法

1. 粘虫试验采用药膜法(龚吉祥等，1980)、浸叶法(黄润秋等，1982)，家蝇试验采用点滴法、蚜虫试验用内吸法(王文丽等，1982)。

粘虫内吸试验为把3—4叶期玉米的根，浸于一定浓度的药液内，待24小时后剪取叶片，饲喂4龄粘虫，24小时检查结果。

2. 胆碱酯酶抑制试验

(1) 活体外

根据 Ellman 等(1961)、Voss (1980) 及 Ohkawa (1976) 的方法加以改进。50头雌家蝇成虫的头，加5毫升 pH7.4的磷酸缓冲液(1/15M)，在低温下研磨。匀浆在3000转/分钟离心10分钟，上清液作为酶源。以0.06M的碘代乙酰硫代胆碱(Aschi)为基质，0.01M的二硫代双硝基苯甲酸(DTNB)为显色剂，用毒扁豆碱中止反应。反应温度为27℃，反应时间15分钟。用721分光光度计在412mμ下测定其光密度值。

(2) 活体内

首先用不同浓度的抑制剂点滴雌家蝇成虫的胸背部，点药量每头为0.66μl，2小时计算家蝇击倒百

本文于1983年6月收到。

分率，然后按上述方法进行酶活力测定。

结 果

1．41801 对家蝇、粘虫的杀虫活性

表 1 41801 与 DDVP、甲拌磷对家蝇、粘虫的毒力比较

试虫	方法	药剂	Lc50 (ppm)	毒力指数	Lc50 95%可信限	回归式 y = a + bx	备注
家蝇	点滴	41801	398.9±17.0*	125.6	433.7—367.0	y = −12.85 + 6.86x	经 x^2 测定各回归式均符合标准。
		DDVP	501.2 ± 24.7	100	551.9～455.1	y = −6.99 + 4.44x	
粘虫	浸叶	41801	13.0±0.6*	2478	13.6—12.4	y = 2.72 + 6.94x	
		甲拌磷	322.2±4.0	100	326.2—318.2	y = −61.49 + 26.51x	

* P = 0.01 差异很显著。 毒力指数 = $\frac{\text{标准药剂 Lc50}}{\text{试验化合物Lc50}} \times 100$

由表 1 看出，41801 对家蝇具有很高的杀虫活性，优于常用杀虫剂 DDVP。 值得注意的是 41801 表现出对粘虫的突出杀虫效果，比甲拌磷杀虫活性高24倍左右。 41801 对粘虫的击倒速度也比甲拌磷快（表 2)。在剂量为 6.38 毫克/米²时，甲拌磷在 8 小时内没有表现出明显击倒活性，而 41801 击倒中时为 20.2 分；在中等剂量时，41801 的击倒中时比甲拌磷快 18 倍左右；在高剂量时，比甲拌磷快 5 倍左右。

表 2 41801 与甲拌磷对粘虫击倒速度比较(药膜法)

化合物	剂量（毫克/米²）	KT50（分）	毒力指数
41801	6.38	20.2	
	12.73	15.2	1894.7
	63.65	10.5	582.9
甲拌磷	6.38	>480	
	12.73	288.0	100
	63.65	61.2	100

2．41801 的内吸作用

41801 对蚕豆蚜、粘虫都表现了很好的内吸杀虫作用(表 3)。 在 50ppm 时，41801 对蚕豆蚜 24 小时的内吸杀虫效果为 50.9%，而甲拌磷没有表现出明显的杀虫作用，这说明 41801 内吸速度比甲拌磷快。在48小时后，41801 各浓度的杀虫效果也比甲拌磷稍高。 由于甲拌磷对粘虫的杀虫活性较低（表 1)，所以在 100ppm 时的内吸作用，没有表现出明显杀虫效果，而 41801 内吸杀虫效果为 96.7%，明显优于甲拌磷。

3．41801 对胆碱酯酶的抑制作用

有机磷杀虫剂对昆虫的中毒机理，一般认为是由于对 AchE 抑制的结果。从表 4 看出，在活体内，41801 对家蝇头 AchE 表现了很高的抑制作用，其抑制作用接近 DDVP，由此可知，41801 对家蝇等昆虫之所以具有突出的杀虫活性，主要原因是由于其对AchE 具有很高的抑制作用。然而在活体外，41801 对 AchE 的抑制作用就很低，比 DDVP低 36 倍左右。和其它的硫逐及二硫代磷酸酯化合物一样，41801 也是活体外 AchE 的低抑制剂 (Fallscheer 等，1956；Giang 等，1960；Patcheu 等，1960)。

表 3 41801 和甲拌磷内吸作用比较

化合物	蚕豆蚜				粘虫		
	浓度 (ppm)	试虫数	死亡率(%)		浓度 (ppm)	试虫数	死亡率(%)
			24 小时	48 小时			
41801	1	32	6.3	6.3	10	30	0
	10	40	2.5	40.0	50	30	63.3
	50	57	50.9	84.2	100	30	96.7
甲拌磷	1	60	0	1.7	10	30	0
	10	71	0	19.7	50	30	0
	50	60	0	63.3	100	30	0
CK	水乳	29	0	3.4	水乳	30	0

表 4 41801、DDVP 对家蝇头 AchE 的抑制作用

化合物	活体外		活体内			
	I50(M)	毒力指数	AchE 的抑制作用		2 小时击倒效果	
			I50 (M)	毒力指数	Lc50(ppm)	毒力指数
41801	9.4×10^{-4}	2.8	1.05×10^{-6}	47.8	382.0	125.7
DDVP	2.6×10^{-5}	100	5.02×10^{-7}	100	480.0	100

讨 论

1. 41801 和乙拌磷在分子结构上相比，其主要区别在于乙拌磷的一个乙氧被正丙硫基取代，由此引起了生物活性上的巨大变化。首先降低了乙拌磷对温血动物的毒性 5—12 倍。41801 对大鼠毒性为 318 毫克/公斤 (Oswall 等，1978)。其次是增加了对鳞翅目害虫幼虫的毒效，如亚热带粘虫、粘虫、棉铃虫、玉米穗蛾等，弥补了乙拌磷等之不足，同时还保留了乙拌磷等的内吸杀虫特性。

2. 41801 在活体内对 AchE 的抑制作用变强，可能和别的二硫代磷酸酯化合物一样 (HO 等，1982)，是由于其在昆虫体内被活化代谢成相应的亚砜或砜之后增强了毒性所致。

从表 1、4 看出，41801 对家蝇的杀虫活性比 DDVP 稍高，但其对家蝇头 AchE 的抑制作用却又稍低于 DDVP (活体内)，其原因究竟是由于 41801 除了主要抑制 AchE 之外，还同时也抑制了其它酶系，或者是其它原因，有待进一步研究。

参 考 文 献

王文丽等 1982 74251 和 92101 不同旋光异构体杀虫活性的立体选择性及其对胆碱酯酶的抑制作用。农药6:7—9。
龚吉祥 王秀玲 1980 六种拟除虫菊酯化合物对粘虫杀虫活性的初步研究。农药工业 6: 44—7。
黄润秋等 1982 肟醚类拟除虫菊酯研究。农药 2: 28—35。
Ellman, G. L. et al., 1961 A new and rapid colorimetric deteronination of acetylcholinesterase activity. *Biochem. Pharmacol.* 7(3): 88—95.
Fallscheer, O. H., and J. W. Cook, 1956 Studies on the conversion of some thionophosphates and a dithiophosphate to in vitro cholinesterase inhibitors. *J. Assoc. off. Agr. Chemists* 39(3): 691—7.
Giang, A. P. and M. S. Schechter, 1960 Colorimetric determination of residues of Phorate and its insecti-

cidally active metabolites. *J. Agr. Food. Chem.* **8**: 51—4.

Ho, S. H. and D. J. Galley, 1982 Relative toxicities of phorate and some of its metabolites to Aphis fabae Scop. *Pestic. Sci.* **13**: 183—8.

Ohkawa, H. et al., 1976 Stereoselectivity in toxicity and acetylcholinesterase inhibition by the optical isomers of papthion and papoxon. *Agr. Biol. Chem.* **40**(9): 1857—61.

Oswald, et al., 1978 Pesticidal O, S'-dialkyl S-hydrocarbylthioalkyl dithiophosphates and oxidized derivatives thereof U. S. P. 4075332.

Patchett, G. G. and G. H. Batchelder, 1960 Determination of trithion crop residues by cholinesterase inhibition measurement. *J. Agr. Food. Chem.* 8: 54—6.

Voss, G., 1980 Cholinesterase autoanalysis: a ripid method for biochemical studies on susceptible and resistant insects. *J. Econ. Entomol.* **73**: 189—92.

STUDIES ON THE INSECTICIDAL ACTIVITIES OF 41801 AND ITS INHIBITION TO CHOLINESTERASE

WANG WEN-LI WANG XIU-LING BI FU-CHUN WEI YUN-TING TANG CHU-CHI
(Institute of Elemental Organic Chemistry, Nankai University)